

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019881

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41M 5/00

C09B 62/09

D06P 5/00

(21)Application number : 11-193212

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1999

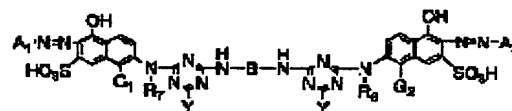
(72)Inventor : Tabei Tatsu
Yamaguchi Isao
Shirasaki Yasuo

(54) RED AQUEOUS INK COMPOSITION AND COLORED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a red aqueous ink composition which has a yellowish red hue and clearness, gives a record excellent in fastness to light and water, has a high color value, is excellent in stability, and is highly safe for humans and environment by using a specific compound or its salt as a colorant component.

SOLUTION: A compound represented by the formula or its salt is used. In the formula, A₁ and A₂ are each a group having a benzene or naphthalene backbone; G₁ and G₂ are each H or sulfo; B is a diamine residue; Y is an optionally substituted amino or hydroxy group; and R₇ and R₈ are each H or methyl. Preferably, the colorant component contains about 1% or lower inorganic matter such as a metal cation chloride or sulfate. The compound or its salt is dissolved, if necessary together with an ink preparation agent, in water and/or a water-soluble organic solvent. Preferably, the composition comprises 0.1-20 wt.% colorant component, 0-30 wt.% water-soluble organic solvent, 0-5 wt.% ink preparation agent, and the rest being water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-19881
(P2001-19881A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	E
C 0 9 B 62/09	C L A	C 0 9 B 62/09	C L A B
D 0 6 P 5/00	1 1 1	D 0 6 P 5/00	1 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-193212
(22) 出願日 平成11年7月7日 (1999.7.7)

(71) 出願人 000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72) 発明者 田部井 達
埼玉県北本市東間8-90-50
(72) 発明者 山口 勲
千葉県流山市西松ヶ丘1-19-4
(72) 発明者 白崎 康夫
埼玉県大宮市南中野61-7

(54) 【発明の名称】 赤色水性インク組成物及び着色体

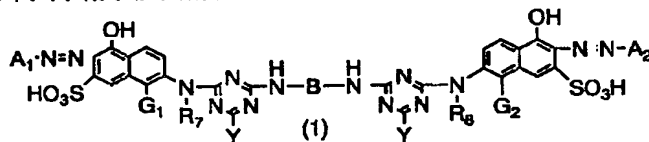
(57) 【要約】

【課題】色相が好ましく鮮明で、保存安定性が良好で、かつ印写された画像の濃度が高く、耐水性、耐光性の良

い赤色水性インク組成物を開発する。

【解決手段】色素成分として、下記式(1)

【化1】

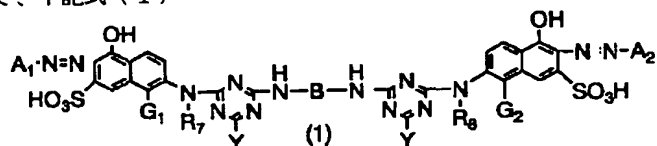


(式中、 A_1 及び A_2 はそれぞれベンゼン骨格を有する基又はナフタレン骨格を有する基を表わし、 G_1 及び G_2 はそれぞれ水素原子又はスルホン酸基を表わし、 B はジアミン残基を表わし、 Y は置換もしくは非置換のアミノ基

又は置換もしくは非置換の水酸基を表わし、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わす。)で示される化合物又はその塩を含有することを特徴とする水性インク組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】色素成分として、下記式(1)



(式中、 A_1 及び A_2 は、それぞれベンゼン骨格を有する基又はナフタレン骨格を有する基を表わし、 G_1 及び G_2 はそれぞれ水素原子又はスルホン酸基を表わし、 B はジアミン残基を表わし、 Y は置換もしくは非置換のアミノ基又は置換もしくは非置換の水酸基を表わし、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わす。)で示される化合物又はその塩を含有することを特徴とする赤色水性インク組成物。

【請求項2】ベンゼン骨格を有する基が、炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、水酸基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～15のアリールスルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステルの基、スルホン酸基又はシアノ基を有していてもよいフェニル基である請求項1に記載の赤色水性インク組成物。

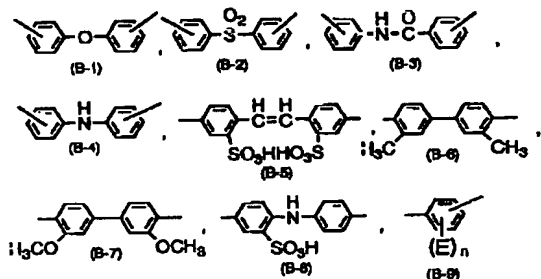
【請求項3】ナフタレン骨格を有する基が、スルホン酸基またはカルボキシル基を有していてもよいナフチル基である請求項1または2に記載の赤色水性インク組成物。

【請求項4】 Y における置換もしくは非置換のアミノ基が、置換もしくは非置換のアニリノ基、置換もしくは非置換のベンジルアミノ基、アミノ基、置換基としてカルボキシル基、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有していてもよいアルキルアミノ基、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有していてもよいジアルキルアミノ基、モルホリノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、又はシクロヘキシルアミノ基であり、置換もしくは非置換の水酸基が水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、置換もしくは非置換のフェノキシ基、ベンジロキシ基、シクロヘキシルオキシ基である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物。

【請求項5】ジアミン残基が、ジメチレン、トリメチレン、及び下記式(B-1)から式(B-9)

【化2】

【化1】



(式(B-9)中、 E はスルホン酸基、カルボキシル基、メチル基又はメトキシ基を表し、 n は0, 1, 2, 3又は4を表し、 n が2, 3又は4のとき、 E は同一でも異なってもよい。)から選択される基である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物。

【請求項6】 A_1 及び A_2 が、それぞれ、置換基としてスルホン酸基を2位に有し炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を4位に有するフェニル基、アゾ基を1位又は2位に有し置換基としてスルホン酸基を1から8位のいずれかに1つ有するナフチル基、 G_1 及び G_2 が水素原子、 B が3-スルホ-1, 4-フェニレンまたは4-スルホ-1, 3-フェニレン)で示される基、 Y がジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ基、 R_7 及び R_8 が水素原子である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物。

【請求項7】請求項1ないし6のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物で着色された着色体。

【請求項8】紙製である請求項7に記載の着色体。

【請求項9】請求項1ないし6のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物で基材を着色することを特徴とする基材の着色方法。

【請求項10】基材が紙製の基材である請求項9に記載の着色方法。

【請求項11】着色がプリンタによりなされる請求項9または10に記載の着色方法。

【請求項12】プリンタがインクジェットプリンタである請求項11に記載の着色方法。

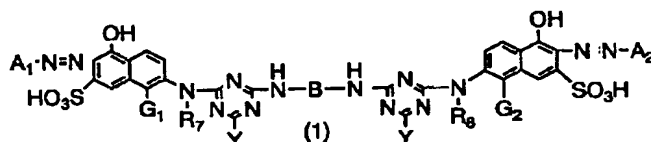
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録用や繊維着色等に用いられる赤色水性インク組成物、着色体及び着色方法に関する。

【0002】

【従来の技術】各種カラー記録法の中で、その代表的方法の一つであるインクジェットプリンタによる記録方法については、インクの各種吐出方法が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。この記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく静かであり、また小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。この中で、コンピューターのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタによりカラーで記録するには、一般にはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のR、G、Bによる加法混色画像を減法混色画像でできるだけ忠実に再現するには、使用する色素の色相及びその鮮明性が重要であり、更にインク組成物が長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れている事が求められる。これらの要求を満たすために種々の方法が提案されている（例えば特開平7-90211号、特開平8-73791号）。又、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックと異なる色相のインクを得る為に、目標の色相に応じてこれ等のインクを任意の割合で配合調色するのが通常実施されている方法である。



【0006】（式中、 A_1 及び A_2 は、それぞれベンゼン骨格を有する基又はナフタレン骨格を有する基を表わし、 G_1 及び G_2 はそれぞれ水素原子又はスルホン酸基を表わし、 B はジアミン残基を表わし、 Y は置換もしくは非置換のアミノ基又は置換もしくは非置換の水酸基を表わし、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わす。）で示される化合物又はその塩を含有することを特徴とする赤色水性インク組成物、（2）ベンゼン骨格を有する基が、炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、水酸基、置換もしくは非置換のカルボモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～15のアリールスルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステルの基、スルホン酸基又はシアノ基を有していてもよいフェニル基である（1）に記載の赤色水性インク組成物、（3）ナフタレン骨格を有する基が、スルホン酸基またはカルボキシル基を有していてもよいナフチル基である（1）または（2）に記載

【0003】

【発明が解決しようとする課題】黄味の赤色インクを得る為に、例えばイエローインク用色素として多用されているC. I. ダイレクトイエロー86とマゼンタインク用色素として多用されているC. I. ダイレクトレッド227を配合調色したインクは耐光及び耐水レベルが高く、又インクの安定性も良好であるが、主要な品質である色相の鮮明性が欠けているという問題がある。又、カラーバリューの低い色素を使用すると、インク中の染料濃度を上げなければならず、その分のインクの安定性は低下する。更に、インクに使用する色素の安全性が高いことも重要である。本発明は、インクジェットプリントをはじめとするカラーの記録に用いる、黄味の赤色色相と鮮明性を有し、且つそれによる記録物の耐光、耐水堅牢度が強く、カラーバリューが高く、インクの安定性が優れ、更に人及び環境に対する安全性の高い水性インクを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、（1）色素成分として、下記式（1）

【0005】

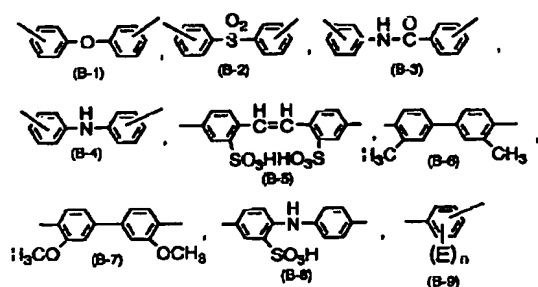
【化3】

の赤色水性インク組成物、

【0007】（4） Y における置換もしくは非置換のアミノ基が、置換もしくは非置換のアニリノ基、置換もしくは非置換のベンジルアミノ基、アミノ基、置換基としてカルボキシル基、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有していてもよいアルキルアミノ基、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有していてもよいジアルキルアミノ基、モルホリノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、又はシクロヘキシルアミノ基であり、置換もしくは非置換の水酸基が水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、置換もしくは非置換のフェノキシ基、ベンジロキシ基、シクロヘキシルオキシ基である（1）ないし（3）のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物、（5）ジアミン残基が、ジメチレン、トリメチレン、及び下記式（B-1）から式（B-9）

【0008】

【化4】



【0009】(式(B-9)中、Eはスルホン酸基、カルボキシル基、メチル基又はメトキシ基を表し、nは0、1、2、3又は4を表し、nが2、3又は4のとき、Eは同一でも異なってもよい。)から選択される基である(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物、(6)A₁及びA₂が、それぞれ、置換基としてスルホン酸基を2位に有し炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を4位に有するフェニル基、アゾ基を1位又は2位に有し置換基としてスルホン酸基を1から8位のいずれかに1つ有するナフチル基、G₁及びG₂が水素原子、Bが3-スルホ-1、4-フェニレンまたは4-スルホ-1、3-フェニレンで示される基、Yがジ(2-ヒドロキエチル)アミノ基、R₇及びR₈が水素原子である(1)ないし(5)のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物、(7)(1)ないし(6)のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物で着色された着色体、(8)紙製である(7)に記載の着色体、(9)(1)ないし

(6)のいずれか1項に記載の赤色水性インク組成物で基材を着色することを特徴とする基材の着色方法、(10)基材が紙製の基材である(9)に記載の着色方法、(11)着色がプリンタによりなされる(9)または(10)に記載の着色方法、(12)プリンタがインクジェットプリンタである(11)に記載の着色方法、に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の水性インク組成物は、色素成分として、上記式(1)で示される化合物又はその塩を含有する。上記式(1)において、A₁及びA₂はそれぞれベンゼン骨格を有する基又はナフタレン骨格を有する基、Bはジアミン残基、G₁及びG₂はそれぞれ水素原子又はスルホン酸基、Yは置換もしくは非置換のアミノ基又は置換もしくは非置換の水酸基、R₇及びR₈はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

【0011】A₁及びA₂において、ベンゼン骨格を有する基としては、例えば炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、水酸基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、

炭素数6～15のアリールスルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステルの基、スルホン酸基又はシアノ基を有していてもよいフェニル基があげられる。

【0012】炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、トリフルオロメチル基、ジメチルアミノメチル基、ヒドロキエチル基等があげられる。ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子等があげられる。炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等があげられる。置換もしくは非置換のカルバモイル基としては、例えばカルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等があげられる。置換もしくは非置換のスルファモイル基としては、例えばスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基、N-ベンジルスルファモイル基等があげられる。

【0013】置換もしくは非置換のアミノ基としては、例えばアミノ基、N-メチルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基、アセチルアミノ基、カルバモイルアミノ基等があげられる。スルホン酸エステルの基としては、例えばエトキシスルホニル基、フェノキシスルホニル基、ベンジロキシスルホニル基等があげられる。炭素数1～9のアルキルスルホニル基としては、例えばメチルスルホニル基、ヒドロキエチルスルホニル基、ベンジルスルホニル基等があげられる。炭素数6～15のアリールスルホニル基としては、例えばフェニルスルホニル基、4-ブチルフェニルスルホニル基等があげられる。カルボン酸エステル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～5のアルコキシカルボニル基があげられる。

【0014】ベンゼン骨格を有する基としては、例えばフェニル基、2-スルホ-4-メトキシ-1-フェニル基(フェニル基の1位にアゾ基が、2位にスルホン酸基が、4位にメトキシ基が結合した基、以下同様)、2-スルホ-4-エトキシ-1-フェニル基、2-スルホ-4-メチル-1-フェニル基、2-スルホ-4-クロロ-1-フェニル基、2-スルホ-4-アセチルアミノ-1-フェニル基、2-スルホ-1-フェニル基、2、5-ジスルホ-1-フェニル基、3-スルホ-1-フェニル基、4-スルホ-1-フェニル基、4-スルホ-2-メチル-1-フェニル基、2-カルボキシ-1-フェニル基、4-カルボキシ-1-フェニル基、2-カルボキシ-5-スルホ-1-フェニル基、3、5-ジカルボキシ-1-フェニル基、2、5-ジカルボキシ-1-フェニル基、2-シアノ-1-フェニル基、4-メチル-1-

ーフェニル基、4-メトキシ-1-フェニル基、4-スルファモイル-1-フェニル基、2-ヒドロキシ-5-スルファモイル-1-フェニル基、2-メトキシ-5-N-エチルスルファモイル-1-フェニル基、2-トリフルオロメチル-4-クロロ-1-フェニル基等があげられる。

【0015】ベンゼン骨格を有する基のうち好ましいものとしては、例えば炭素数1~9のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシル基またはスルホン酸基を有するフェニル基があげられる。より好ましくは、置換位置が、ベンゼン骨格上に結合するアゾ基の位置を1位とすると、カルボキシル基又はスルホン酸基では2位、炭素数1~9のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基では4位のものがあげられる。具体的には、例えば2-スルホ-4-メトキシ-1-フェニル基、2-スルホ-4-メチル-1-フェニル基、2-スルホ-4-クロロ-1-フェニル基、2-スルホ-4-アセチルアミノ-1-フェニル基、2-スルホ-1-フェニル基、2,5-ジスルホ-1-フェニル基、2-カルボキシ-1-フェニル基、2-カルボキシ-5-スルホ-1-フェニル基、2,5-ジカルボキシ-1-フェニル基等があげられる。

【0016】ベンゼン骨格を有する基のうちさらに好ましいものとしては、例えば2位にスルホン酸基を有し、4位に炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を有するものがあげられる。具体的には、例えば2-スルホ-4-メトキシ-1-フェニル基、2-スルホ-4-エトキシ-1-フェニル基、2-スルホ-4-メチル-1-フェニル基等があげられる。

【0017】 A_1 及び A_2 において、ナフタレン骨格を有する基としては、例えばスルホン酸基及び/またはカルボキシを有していてもよいナフチル基があげられ、好ましくはスルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有するナフチル基があげられる。より好ましくは、置換位置が、ナフタレン骨格上に結合するアゾ基の位置が1位又は2位、スルホン酸基は1位、2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位であり、カルボキシル基は6位のもの、2つのスルホン酸基を有しその内の1つが1位、3位又は4位に、他の1つが5位、6位又は8位に結合しかつアゾ基が1位又は2位に結合したものがあげられる。具体的には、例えば1-スルホ-2-ナフチル基、4-スルホ-1-ナフチル基、5-スルホ-1-ナフチル基、6-スルホ-1-ナフチル基、7-スルホ-1-ナフチル基、6-スルホ-2-ナフチル基、1-スルホ-6-カルボキシ-2-ナフチル基、1,5-ジスルホ-2-ナフチル基、4,8-ジスルホ-2-ナフチル基、3,6-ジスルホ-1-ナフチル基等があげられる。

【0018】ナフタレン骨格を有する基のうちさらに好

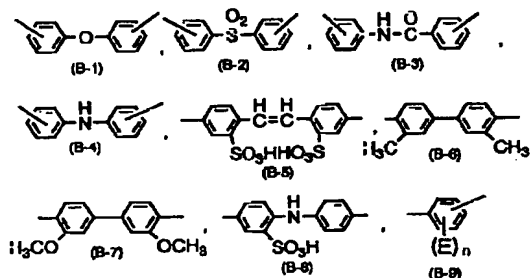
ましいものとしては、例えば1つのスルホン酸基が1位、2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合しかつアゾ基が1位又は2位に結合した基があげられる。

【0019】 G_1 及び G_2 はそれぞれ水素原子又はスルホン酸基である。

【0020】Bはジアミン残基である。ジアミン残基とは、ジアミンから2つのアミノ基を除いた基のことである。好ましいジアミン残基としては、例えばポリメチレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよい2つのフェニレン基が直接または結合鎖を介して結合しているビフェニレン基等があげられる。置換基としては、例えばスルホン酸基、(C1-C4)アルキル基、(C1-C4)アルコキシ基、カルボキシル基等があげられる。結合鎖としては、例えば酸素原子、スルホン基、カルボニルアミノ基、イミノ基、ビニレン基等があげられる。より具体的には、例えばジメチレン、トリメチレンおよび下記構造式(B-1)から式(B-9)で示される基があげられる。

【0021】

【化5】



【0022】(式(B-9)中、Eはスルホン酸基、カルボキシル基、メチル基又はメトキシ基を表わし、nは0, 1, 2, 3又は4を表わし、nが2, 3又は4のとき、Eは同一でも異なってもよい。)

【0023】このうち、Bが式(B-5)と式(B-9)であるものがより好ましく、特に後者においてEがスルホン酸基であるものがより好ましい。この場合、nは1、置換位置は3位であるp-フェニレンまたは4位であるm-フェニレンが好ましい。

【0024】Yは置換もしくは非置換のアミノ基又は置換もしくは非置換の水酸基である。置換もしくは非置換のアミノ基としては、例えば置換もしくは非置換のアリノ基、置換もしくは非置換のベンジルアミノ基、アミノ基、置換基としてカルボキシル基、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有していてもよいアルキルアミノ基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有していてもよいジアルキルアミノ基、モルホリノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等が挙げられる。又、置換もしくは非置換の水酸基としては、例えば水酸基、炭素数1~4のアルコキシ

基、置換もしくは非置換のフェノキシ基、ベンジルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0025】置換もしくは非置換のアニリノ基としては、例えばアニリノ基、2-メチルアニリノ基、3-スルホアニリノ基、4-スルホアニリノ基、2-カルボキシアニリノ基、3, 5-ジカルボキシアニリノ基、4-ヒドロキシ-3-カルボキシアニリノ基等が挙げられる。置換もしくは非置換のベンジルアミノ基としては、例えばベンジルアミノ基、4-メチルベンジルアミノ基、4-カルボキシベンジルアミノ基等が挙げられる。置換基としてスルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基を1~2個有してもよいアルキルアミノ基やジアルキルアミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基、ジ(カルボキシメチル)アミノ基、1, 2-ジカルボキシアプロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ基、2-ヒドロキシプロピルアミノ基等が挙げられる。

【0026】炭素数1~4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等が挙げられる。置換もしくは非置換のフェノキシ基としては、例えばフェノキシ基、4-カルボキシフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-スルホフェノキシ基等が挙げられる。

【0027】このうち、Yが水酸基、タウリル基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ基又は3-スルホアニリノ基が好ましく、特にジ(ヒドロキシエチル)アミノ基が好ましい。

【0028】 R_7 及び R_8 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

【0029】 A_1 及び A_2 、 G_1 及び G_2 、B、Y、 R_7 及び R_8 の好ましい組み合わせとしては、例えば A_1 及び A_2 が、それぞれ、置換基として炭素数1~9のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシル基又はスルホン酸基を有するフェニル基、または置換基としてスルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有するナフチル基、 G_1 及び G_2 が水素原子、Bがポリメチレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよい2つのフェニレン基が直接または結合鎖を介して結合しているビフェニレン基、Yが水酸基、タウリル基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ基又は3-スルホアニリノ基、 R_7 及び R_8 が水素原子である。

【0030】より好ましい組み合わせとしては、例えば A_1 及び A_2 が、それぞれ、置換基としてカルボキシル基又はスルホン酸基を2位に有し炭素数1~9のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を4位に有する

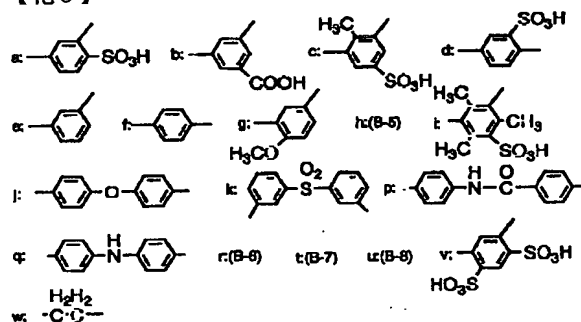
フェニル基(アゾ基の結合位置を1位とする)、アゾ基を1位又は2位に有し置換基としてスルホン酸基を1から8位のいずれかに有するナフチル基、アゾ基を1位又は2位に有し置換基としてカルボキシル基を6位に有するナフチル基、アゾ基を1位又は2位に有し置換基としてカルボキシル基を6位にまたスルホン酸基を1から8位のいずれかに1つ有するナフチル基、またはアゾ基を1位又は2位に有し置換基として1位、3位又は4位のいずれかに結合するスルホン酸基と5位、6位又は8位のいずれかに結合するスルホン酸基を有するナフチル基、 G_1 及び G_2 が水素原子、Bが式(B-5)または式(B-9)(特に式(B-9)では置換基Eがスルホン酸基であるもの)で示される基、Yがジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ基、 R_7 及び R_8 が水素原子である。

【0031】さらに好ましい組み合わせとしては、例えば A_1 及び A_2 が、それぞれ、置換基としてスルホン酸基を2位に有し炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を4位に有するフェニル基、アゾ基を1位又は2位に有し置換基としてスルホン酸基を1から8位のいずれかに1つ有するナフチル基、 G_1 及び G_2 が水素原子、Bが式(B-9)(特にnが1で置換基Eがスルホン酸基であるもの、具体的には3-スルホ-1, 4-フェニレンまたは4-スルホ-1, 3-フェニレン)で示される基、Yがジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ基、 R_7 及び R_8 が水素原子である。

【0032】次に、本発明で使用する上記式(1)で示される色素成分のうち、代表的な化合物の例を示す。表中「S」はスルホン酸基、「K」はカルボキシル基、「Me」はメチル基、「Et」はエチル基、「MeO」はメトキシ基、「EtO」はエトキシ基、「Ac」はアセチル基、「Ph」はフェニル基、「NPh」はナフチル基を示す。また、例えば2-スルホ-4-メトキシ-1-フェニル基は「2S-4MeO-1Ph」と簡略して表記する。さらに、B欄のa~wの各略号は、それぞれ下記の基を表す。

【0033】

【化6】



【0034】

表1

NO.	A1	A2	G1	G2	B	Y	R7	R8
-----	----	----	----	----	---	---	----	----

(7) 開2001-19881 (P2001-19881A)

1	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	a	-N(C2H4OH)2	H	H
2	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	h	-N(C2H4OH)2	H	H
3	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	d	-N(C2H4OH)2	H	H
4	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	a	-OH	H	H
5	2S-4EtO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	a	タウリル	H	H
6	2S-4Me-1Ph	2S-4Me-1Ph	H	H	b	3Sアニリノ	H	H
7	2S-4Cl-1Ph	2S-4Cl-1Ph	H	H	u	アミノ	H	H
8	2S-4NHAc-1Ph	2S-4NHAc-1Ph	H	H	w	-NHC2H4OH	H	H
9	2S-1Ph	2S-1Ph	H	H	h	アニリノ	H	H
10	2K-1Ph	2K-1Ph	H	H	p	2Meアニリノ	H	H
11	2K-5S-1Ph	2K-5S-1Ph	H	H	a	-N(C2H4OH)2	H	H
12	3,5-ジK-1Ph	3,5-ジK-1Ph	H	H	t	-N(Et)2	H	H
13	4K-1Ph	4K-1Ph	H	H	k	フェノキシ	H	H
14	3S-1Ph	3S-1Ph	H	H	i	ベンジルアミノ	H	H
15	2,5-ジS-1Ph	2,5-ジS-1Ph	H	H	e	モルホリノ	H	H
16	4S-1Ph	4S-1Ph	H	H	r	-OH	H	H
17	2Me-4S-1Ph	2Me-4S-1Ph	H	H	f	4Meアニリノ	H	H

【0035】

18	2S-4Me-1Ph	2S-4Me-1Ph	H	H	g	2Kアニリノ	Me	H
19	3,5-ジK-1Ph	3,5-ジK-1Ph	H	H	a	-OH	Me	H
20	3,5-ジK-1Ph	3,5-ジK-1Ph	H	H	c	N-Meアニリノ	Me	Me
21	2,5-ジK-1Ph	2,5-ジK-1Ph	H	H	j	-NHCH2COOH	H	H
22	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	a	-N(C2H4OH)2	Me	H
23	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	a	-N(C2H4OH)2	Me	Me
24	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	S	S	a	-N(C2H4OH)2	H	H
25	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	S	S	i	アニリノ	H	H
26	2CN-1Ph	2CN-1Ph	S	S	v	-NHC2H4OH	H	H
27	4MeO-1Ph	4MeO-1Ph	H	H	a	-N(C2H4OH)2	H	H
28	4SO2NH2-1Ph	4SO2NH2-1Ph	H	H	u	シクロヘキシ ルアミノ	H	H
29	2OH-5SO2NH2-1Ph		H	H	d	3S-4アミノア ニリノ	H	H
30	2-MeO-5SO2NH2-1Ph		H	H	a	3Sアニリノ	H	H
31	2S-4OC3H7-1Ph		H	H	b	-N(C2H4OH)2	H	H
32	1Ph	1Ph	H	H	d	3S-4アミノア ニリノ	H	H
33	4Me-1Ph	4Me-1Ph	H	H	q	タウリル	H	H

【0036】

34	2CF3-4Cl-1Ph	2CF3-4Cl-1Ph	H	H	h	4OH-3Kアニリノ	H	H
35	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	a	-N(C2H4OH)2	H	H
36	2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	S	H	a	-N(C2H4OH)2	H	H
37	3,5-ジK-1Ph	2S-4MeO-1Ph	S	H	h	-N(C2H4OH)2	H	H
38	1S-2NPh	1S-2NPh	H	H	b	エチルアミノ	H	H
39	1S-2NPh	1S-2NPh	H	H	h	-OH	H	H
40	1S-2NPh	1S-2NPh	H	H	a	-N(C2H4OH)2	Me	Me
41	1S-2NPh	1S-2NPh	H	H	v	アニリノ	H	H
42	1S-2NPh	1S-2NPh	S	H	k	モルホリノ	H	H
43	4S-1NPh	4S-1NPh	H	H	f	4Sフェノキシ	H	H

44	5S-1NPh	5S-1NPh	H	H	c	3K-4OHアニリノH	H
45	6S-1NPh	6S-1NPh	H	H	u	4Etアニリノ	H
46	7S-1NPh	7S-1NPh	S	H	p	ベンジルアミノH	H
47	6S-2NPh	6S-2NPh	H	H	j	-OH	H
48	1S-6K-2NPh	1S-6K-2NPh	H	H	a	アミノ	H
49	1,5-ジS-2NPh	1,5-ジS-2NPh	H	H	q	アニリノ	H
50	4,8-ジS-2NPh	4,8-ジS-2NPh	H	H	f	シクロヘキシルH	H
51	3,6-ジS-1NPh	3,6-ジS-1NPh	H	H	w	アミノ	H
52	4S-1NPh	2S-4MeO-1Ph	H	H	a	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	Me
53	1S-2NPh	3,5-ジK-1Ph	S	H	f	アニリノ	H
54	6S-1NPh	4,8-ジS-2NPh	H	H	b	-OH	H

比較例(特公昭59-10395 実施例1に記載の色素)

2S-4MeO-1Ph	2S-4MeO-1Ph	H	H	i	-Cl	H	H
-------------	-------------	---	---	---	-----	---	---

【0037】本発明で使用する式(1)の色素成分は、例えば次のようにして製造される。即ち、アゾ色素残基に対応するアゾ色素成分を、対応するジアゾ成分とカップリング成分を用いて、通常のアゾ化、アルカリカップリング法により製造する。このアゾ色素成分をハロゲン化シアヌルと、冷却下(0~10℃)、弱酸性(pH 4~6)で1次反応させる。次いで、この反応物にジアミン類を室温から加温下(30~60℃)、中性付近で(pH 5~7)2次反応させる。さらに、この反応物にYに対応する水酸化ナトリウム、アルコール、または各種アミンを加熱下(70~95℃)アルカリ性で(pH 7以上)3次反応させることにより、得られる。

【0038】又、カップリング成分をハロゲン化シアヌルと1次反応させた後、ジアゾ成分をカップリングさせ、次いで2次反応、3次反応をおこなってもよく、さらにジアゾ成分のカップリング反応を1次反応後でなく、2次反応後もしくは3次反応後に行っても良い。さらには、まずジアミン類をハロゲン化シアヌルと1次反応させ、次いで1次、2次、3次反応及びカップリング反応を行ってもよい。

【0039】本発明で使用する色素成分は塩となっても良い。その塩は、スルホン酸基又はカルボキシル基における塩であり、例えばナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウムを包含するアンモニウム塩等があげられる。置換アンモニウムを包含するアンモニウム塩としては、モノー、ジー、トリー又は4級ーの置換もしくは非置換のアルキルアンモニウムあるいは、モノー、ジー、トリー又は4級ーの置換もしくは非置換のアルカノールアンモニウムが上げられる。例えばモノメチルアミン、モノエチルアミン、ジブチルアミン、モノメタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン及びテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド等との塩があげられる。スルホン酸基及び/または

カルボキシル基の一部が塩の形となってもよい。

【0040】本発明で使用する色素成分は金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないものが好ましく、その含有量の目安は例えば1%以下程度である。無機物の少ない色素を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法で脱塩処理すればよい。

【0041】本発明の赤色水性インク組成物は、前記の色素成分を水及び/または水溶性有機溶媒に溶解したものである。水溶性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1~C4アルコール類、N、N-ジメチルホルムアミド又はN、N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素類、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール又は1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール又は1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC2~C6アルキレン単位を有するモノー、オリゴー又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサ-1,2,6-トリオール等のポリオール、エチレングリコールモノメチルエーテル又はエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのC1~C4アルキルエーテル、γ-ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの有機溶媒は2種以上併用しても良

い。

【0042】水と混和可能で有利な水溶性有機溶媒としては、N-メチルピロリジン-2-オン、C2~C6アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール、好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

【0043】本発明の赤色水性インク組成物は、無機物の含有量が少ない色素を、必要に応じインク調製剤とともに水及び/又は水溶性有機溶媒に溶解することにより得ることができる。この組成物のpHは好ましくはpH8~11程度がよい。

【0044】本発明の赤色水性インク組成物中に、色素成分は好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.5~8重量%程度含有する。又、水溶性有機溶剤を好ましくは0~30重量%程度、インク調製剤を好ましくは0~5重量%程度含有していても良い。残部は水が好ましい。

【0045】インク調製剤としては、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。防腐防黴剤としては、例えば無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。

【0046】pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを例えば約8~11の範囲で制御できるものであれば任意の物質を使用することができ、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

【0047】キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトなどがあげられる。水溶性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン、スルホン化したベンゾトリアゾールなどがあげられる。染料溶解剤としては、例えばε-カ

プロラクタム、エチレンカーボネート、尿素などが挙げられる。界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系などの公知の界面活性剤が挙げられる。

【0048】本発明の赤色水性インク組成物で着色されるものとしては、特に制限はなく、例えば、紙、繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）、皮革、カラーフィルター用基材等があげられる。着色法としては、例えば浸染法、捺染法、スクリーン印刷等の印刷法、インクジェットプリンタによる方法等があげられるが、インクジェットプリンタによる方法が好ましい。

【0049】式(1)で示される色素、又必要に応じ他の色素、を含有する本発明の赤色水性インク組成物は、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンプ、または記録法、特にインクジェット印捺法における使用に適する。この場合著しい高濃度及び水、日光、および摩擦に対する良好な耐性を有する高品質の印捺物が得られる。

【0050】本発明による赤色水性インク組成物は貯蔵中微細な凝集物が生ぜず、さらに本発明の赤色水性インク組成物をインクジェット印捺において使用する場合噴射ノズルの閉塞が生じない。本発明の水溶性インク組成物をインクジェット印捺機において比較的長い時間一定の再循環下または継続的にインクジェット印捺機を中間的遮断下で使用する場合は、本発明の水溶性インク組成物は物理的性質の変化も生じない。

【0051】

【実施例】以下に本発明を合成例及び実施例によりさらに具体的に説明する。なお、本文中部及び%とあるのは特別の記載のない限り重量基準である。

【0052】合成例 表1中のNo. 1の化合物の製造

4-メトキシアニリン-2-スルホン酸を常法によりジアゾ化し6-アミノ-1-ヒドロキシナフタレン-3-スルホン酸(J酸)に中性~アルカリ性下でカップリングさせた後、塩析、ろ過、乾燥してモノアゾ化合物を製造した。得られたモノアゾ化合物を遊離酸として90.6部相当量を水に溶かし、pH7.5、1300部の溶液とした。この溶液に分散剤0.5部及び水を加えて温度を5℃とした中に塩化シアヌル、37.8部を加え、炭酸ナトリウム水溶液を加えてpHを5に中和し、0~10℃、pH4~6を保持しながら約3時間攪拌を続けて1次縮合を完結させた。次いで1,3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸19.0部を水250部中にpH8で溶かした液を加え、その後炭酸ナトリウム溶液を加えてpHを5~7に保ちながら、50~55℃で約3時間2次縮合を続けて反応を完結させた。さらに、ジ(2-ヒドロキシエチル)アミン42.0部を加え、90~95℃に昇温し、炭酸ナトリウム水溶液を加えてpHを8~9に保ちながら、同温度で3時間3次縮合させた。

縮合終了後、対液5%の塩化ナトリウムを加えて塩析、ろ過、乾燥してNo. 1の化合物(水中での λ_{\max} は511nm)160部を得た。

【0053】又、J酸を塩化シアマルと先に縮合させ、この1次縮合物に4-メトキシアニリン-2-スルホン酸のジアゾニウム塩をカップリングさせ、次いで1, 3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸と2次縮合させるか、J酸を塩化シアマルと1次縮合後、1, 3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸と2次縮合し、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸のジアゾニウム塩をカップリングさせ、次いでジ(2-ヒドロキシエチル)アミンと3次縮合するか、塩化シアマルとJ酸を1次縮合後、1, 3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸と2次縮合

組成

色素成分 (No. 1、2、3又は6の化合物) (脱塩処理されたものを使用)	2. 0部
水	97. 3部
ジプロピレングリコール	0. 5部
トリエタノールアミン	0. 2部

【0055】(B) インクジェットプリント

インクジェットプリンター(商品名 NEC社PICTY 80L)を用いて、水溶性色素の耐水性向上処理をした、専用紙A(三菱製紙)、専用紙B(王子製紙)及び専用紙C(日本製紙)の3種の紙にインクジェット記録を行った。

【0056】(C) 記録画像の色相及び鮮明性
インクジェットプリンターでベタ柄に印字し色相及び鮮明性を目視比較した。

(D) 記録画像の日光堅牢度試験

カーボンアークフェードメーター(スガ試験機社製)を用い、記録画像に10時間照射した。判定級はJIS L-0841に規定されたブルースケールの等級に準じて決定した。

(E) 記録画像の耐水堅牢度試験

印字した試験片をビーカーに張った水に浸し、風乾後、白場への色素のブリードの程度を目視により判定する。

○・・・全くないし殆どブリードなし

△・・・僅かないしややブリードする

×・・・かなりないし相当ブリードする

(F) 噴射ノズルの閉塞性試験

(A) で作成したインクを40℃で1カ月貯蔵後、インクジェット記録を行い、記録画像の乱れより、ノズルの

表2-2

化合物No.	耐水堅牢度			噴射ノズルの閉塞性	
	専用紙A	専用紙B	専用紙C	専用紙A	
No. 1	○	○	○	閉塞なし	
No. 2	○	○	○	閉塞なし	
No. 3	○	○	○	閉塞なし	
No. 6	△	○	△	閉塞なし	
比較例1	△	○	×	閉塞なし	

し、さらにジ(2-ヒドロキシエチル)アミンと3次縮合後、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸のジアゾニウム塩とカップリングさせることによってもNo. 1の化合物が得られる。さらに、まず1, 3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸を塩化シアマルと1次縮合し、次いで2次縮合、3次縮合及びカップリング反応をそれぞれの順序で行ってもNo. 1の化合物で得られる。

【0054】実施例1

(A) インクの作成

下記組成の液体を調製し、0. 2 μ mのメンブランフィルターでろ過する事により各インクジェット用水性インク組成物を得た。

閉塞の有無を目視により判定する。

【0057】比較例1及び2

色素として本発明で使用する色素成分の代わりにそれぞれ特公昭59-10395号公報に記載されている実施例1(構造式は表1に記載)の化合物及びC. I. ダイレクトイエロー86とC. I. ダイレクトレッド227を1:2の割合で混合した化合物を用いる他は上記実施例と同様にして3種の紙にインクジェット記録を行い、

(C) ないし(F)の試験を行った。評価結果は表2に記載した。

【0058】

表2-1

化合物No.	色相、鮮明性 専用紙A	日光堅牢度(級)
		専用紙A
No. 1	黄味赤色、鮮明	2~3
No. 2	黄味赤色、鮮明	3
No. 3	黄味赤色、鮮明	2~3
No. 6	黄味赤色、鮮明	2~3
比較例1	黄味赤色、鮮明	2
比較例2	黄味赤色、暗味	2

【0059】

比較例2

○

○

【0060】表2より、本発明の色素を含有する水性インク組成物は公知の類似色素（比較例1）より耐水堅牢度、日光堅牢度及びノズルの閉塞性が優れている。又、既存染料の混合による化合物（比較例2）よりも鮮明である。

【0061】

【発明の効果】本発明のインク組成物は、鮮明な赤色記録画像を与え、それによる記録物の耐水及び日光堅牢度が強く、カラーバリューが高く、噴射ノズルが閉塞しな

○

閉塞あり

い等インクの安定性が優れ、更に人および環境に対する安全性の高い、インクジェット記録用、筆記具用等記録用水性インク組成物として価値が高いものである。なお、式（1）において、Yがクロル原子の色素からなる赤色水性インク組成物は、貯蔵中に色素分子よりクロル原子が脱離し、微細な凝集物が生成するが、本発明ではそのようにことはなく、長時間安定なインク組成物が得られる。